

계면활성제가 라텍스 블렌딩 폴리스티렌/단일벽 탄소나노튜브 나노복합재료의 유변학적, 전기적 물성에 미치는 영향

강명환 · 노원진 · 우동균 · 이성재†

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2011년 12월 3일 접수, 2011년 12월 30일 수정, 2012년 1월 5일 채택)

Effect of Surfactant on Rheological and Electrical Properties of Latex-Blended Polystyrene/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites

Myung Hwan Kang, Won-Jin Noh, Dong Kyun Woo, and Seong Jae Lee†

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received December 3, 2011; Revised December 30, 2011; Accepted January 5, 2012)

초록: 폴리스티렌(PS)/단일벽 탄소나노튜브(SWCNT) 나노복합재료를 라텍스 기술로 제조하여 계면활성제(SDS) 첨가에 따른 SWCNT의 분산 정도와 나노복합재료의 유변학적, 전기적 물성을 고찰하였다. 나노복합재료는 단분산 PS 입자에 SDS를 첨가한 SWCNT 분산액을 혼합한 후 동결건조하여 제조하였다. SDS 함량이 증가함에 따라 나노튜브의 분산성이 향상되어 나노복합재료의 저장 탄성률과 복소 점도는 증가하지만, 지나치게 증가시킨 경우에는 저분자량의 SDS로 인해 감소하는 결과를 보여주었다. 전기 전도도는 SDS를 첨가함에 따라 급격히 향상된 후 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 나노튜브의 분산성 향상에 의한 전기 전도도 증가와 SDS 도포에 의한 SWCNT의 전기 전도도 저하의 경쟁에 의한 것으로 추론된다. SDS를 SWCNT 함량의 2배로 첨가한 경우가 나노복합재료의 전기 전도도 및 사용 물성 향상에 최적 조건이었다. 이 경우 전도성을 부여하는 SWCNT의 임계 함량은 1 wt% 이하에서 나타났다.

Abstract: Polystyrene/single-walled carbon nanotube (PS/SWCNT) nanocomposites were prepared by latex technology and the effect of surfactant (SDS) on nanotube dispersion, rheological and electrical properties was investigated. The nanocomposites were prepared through freeze-drying after mixing PS particles and aqueous SWCNT/SDS suspension. As the SDS content increased, the storage modulus and complex viscosity of the nanocomposites were increased due to enhanced dispersion of nanotubes, but if the content excessively increased, the modulus and viscosity began to decrease due to low molecular weight of SDS. The electrical conductivity sharply increased with the addition of SDS, and then did not show significant changes. This result is speculated to be the competition between the increased dispersion of nanotubes and the deterioration of electrical conductivity by SDS adsorption. An optimal ratio of SDS to SWCNT for improving electrical conductivity and end-use properties was 2. With this ratio, the electrical percolation threshold of SWCNT was less than 1 wt%.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, dispersion, rheology, electrical conductivity.

서 론

21세기 첨단 과학기술 분야의 대표적인 나노재료인 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1985년 Kroto와 Smalley가 fullerene을 발견한 이후, 1991년 Iijima가 이를 분석하는 도중에 발견한 것에서 비롯된다.^{1,2} CNT는 여러 방면에서 탁월한 물성을 보여 주는데, 1 TPa 이상의 Young 탄성률

(modulus), 강(steel)의 100배에 해당하는 강도(strength), 구리선의 1000배에 달하는 전기 전도도(electrical conductivity), 다이아몬드와 동등한 열 전도도(thermal conductivity), 진공에서 2800 °C까지 견딜 수 있는 열 안정성(thermal stability) 등을 가진 물질로 알려져 있다.³⁻⁸ 이러한 뛰어난 특성으로 CNT는 기존 재료의 물성을 보완하거나 향상시키기 위한 나노 첨가제로 활용되고 있다. CNT를 첨가제로 사용한 고분자 나노복합재료는 1994년 Ajayan 등이 보고한 이래,⁹ 다양한 분야를 대상으로 연구가 진행되고 있다.

CNT 중에서도 기계적, 전기적, 열적 및 광학적 물성이 가장 뛰어난 것은 단일벽 탄소나노튜브(single-walled CNT,

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjlee@suwon.ac.kr

SWCNT)이다. 지금까지 SWCNT를 활용하여 새로운 응용분야를 개척하는데 있어서 가장 큰 장애 요인은 SWCNT의 순도(purity)와 분산(dispersion)이다.¹⁰ 이러한 요인을 해결하기 위하여 다양한 화학적 개질(chemical functionalization) 및 물리적 방법(physical method)을 동원하고 있다.^{11,12} 두 방법 중에서 화학적 개질은 SWCNT의 분산뿐 아니라 순도를 향상시킬 수 있는 장점도 있으나 SWCNT의 형상 및 구조를 변화시켜 고유 물성을 저하시키는 단점이 있다.¹³ 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled CNT, MWCNT)의 경우에도 강산으로 표면처리할 경우 나노튜브 구조의 변형과 튜브의 절단으로 인해 MWCNT의 고유한 기계적 물성과 전기 전도도가 감소한다.^{14,15} 반면, 계면활성제를 사용하는 물리적 방법은 SWCNT를 분산시킬 때 SWCNT의 형태와 고유 물성을 유지시키면서 개별 튜브를 안정화시키는 것으로 알려져 있다.¹⁶

고분자 재료에 CNT를 분산시키는 방법으로는 일반적인 용액혼합법(solution mixing),¹⁷ 용융 블렌딩법(melt blending),¹⁸ 직접중합법(in situ polymerization)¹⁹ 이외에 라텍스를 이용하는 기술(latex technology)이 있다. 이 방법은 CNT를 콜로이드 상의 고분자 입자에 분산시키는 방법으로,²⁰ CNT와 콜로이드 상의 단분산 고분자 입자가 상호 침투가 이루어지므로 매우 우수한 분산을 달성할 수 있어 적은 양의 CNT를 사용해도 전기 전도도 등 물성의 향상을 꾀할 수 있다는 장점이 있다.^{21,22}

라텍스 기술을 활용하여 고분자/CNT 나노복합재료를 제조하기 위해서는 CNT가 분산된 수성 현탁액을 준비해야 하고 이를 다시 콜로이드 상의 고분자 입자와 균질하게 분산시켜야 한다. 이 경우에도 앞서 기술한 바와 같이 산처리, 유기처리 등 화학적 개질에 비해 물리적 방법인 계면활성제를 첨가하여 분산하는 방법은 CNT의 고유한 물성을 유지할 수 있다. CNT의 분산에 적합한 계면활성제로는 음이온성인 sodium dodecylsulfate(SDS), 비이온성인 octyl phenol ethoxylate(Triton X-100), 양이온성인 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) 등이 알려져 있다.^{8,10,23,24} 계면활성제를 사용하면 CNT의 분산성이 향상되어 전기 전도도가 향상되는 효과를 볼 수 있지만 과량을 첨가하였을 경우 저분자량의 계면활성제로 인한 매트릭스의 물성이 감소하게 되어 나노복합재료의 사용 물성도 낮아질 수 있으므로 최적의 함량을 사용해야 한다.

고분자 입자와 CNT로 구성되는 나노복합재료에서 목적하는 물성의 달성 여부는 콜로이드 상 고분자 입자의 단분산도(monodispersity)와 CNT의 분산 정도에 달려 있다. 본 연구에서는 단분산 폴리스티렌(polystyrene, PS) 입자와 SWCNT를 라텍스 블렌딩한 나노복합재료의 전기 전도도를 향상시키기 위하여 가장 많이 사용하는 계면활성제인 SDS 첨가에 따른 모폴로지, 유변물성과 전기 전도도의 변화에 대해서 고찰하였고, 첨가하는 SWCNT에 대한 SDS의 최적 농도를 설정하였다. SWCNT에 대한 SDS의 최적 비율을 설정한 본 연구의 결과는 다른 종류의 계면활성제에도 적용이 가능할 것으로 기대한다.

실 험

시약 및 재료. PS 입자 합성에 사용한 스티렌 단량체는 삼전화학(Samchun Chemical)에서 구입하여 감압증류 방식으로 중합 금지제를 제거한 다음 사용하였다. 균일한 크기의 단분산 PS 입자를 제조하기 위해 물(deionized water)과 에탄올을 분산 매질로 사용하였고, 반응 개시제로는 수용성 개시제인 KPS(potassium persulfate)를 사용하였다. PS 입자와 혼합할 SWCNT는 한화나노텍(Hanwha Nanotech, Korea)에서 구입한 ASA-100F를 사용하였다. SWCNT의 분산성을 향상시키기 위해 사용한 SDS는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

단분산 PS 입자 합성. 단분산성이 우수한 500 nm 크기의 PS 입자는 유화제를 첨가하지 않은 무유화제 유화중합법(emulsifier-free emulsion polymerization)을 사용하여 합성하였다.^{22,25} 먼저, 물 50 mL에 KPS 0.3676 g을 녹인 KPS 수용액을 준비해 두었다. 물 310 mL와 에탄올 43.2 mL, 스티렌 40 mL를 환류 냉각기가 부착된 1000 mL 용량의 3구 이중자켓 반응기에 넣고 질소 분위기 하의 상온에서 30분간 300 rpm으로 교반하였다. 교반이 끝난 다음 앞서 준비한 KPS 수용액을 첨가하여 70 °C에서 24시간 동안 300 rpm으로 중합하였다. 중합이 끝난 뒤에는 미반응 단량체 등의 불순물을 제거하기 위하여 중합된 현탁액을 에탄올 및 물로 각각 3회씩 원심분리 과정을 거쳐 최종적으로 정제된 PS 입자를 얻었다.

PS/SWCNT 나노복합재료 제조. 라텍스 기술을 활용하여 PS/SWCNT 나노복합재료를 제조하는 방법은 다음과 같다. 먼저, 물 40 mL에 SWCNT와 SDS를 비율대로 첨가한 다음 초음파 균질기(VC 505, Sonics, USA)로 20 W 강도에서 30분간 분산하였다. 이 SWCNT 분산액에 합성한 단분산 PS 입자를 첨가하여 다시 초음파 균질기로 30분간 분산하였다. 그런 다음, PS 입자와 SWCNT의 분산이 유지된 상태에서 액체질소로 급랭한 뒤 동결건조기(FD-1000, Eyela, Japan)로 동결건조 과정을 거쳐 PS/SWCNT 나노복합 분말을 얻었다. 이렇게 얻은 파우더는 열 성형기로 180 °C에서 120~160 kg/cm² 압력으로 5분간 압축하여 지름 25 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태의 시편을 제조한 다음 유변물성과 전기 전도도 측정에 사용하였다. Figure 1은 PS/SWCNT 나노복합재료를 제조하는 과정을 나타낸 개요도이다.

분석 및 측정. PS 입자, SWCNT, PS/SWCNT 나노복합 분말 및 나노복합재료 파단면의 모폴로지는 주사전자현미경(FE-SEM: JSM 6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 확인하였다. PS 입자의 분자량은 tetrahydrofuran을 carrier 용매로 사용하여 refractive index detector가 부착된 gel permeation chromatography(GPC: Waters Breeze System, Waters, USA)로 측정하였다. SWCNT의 모폴로지는 초음파 균질기로 분산시킨 SWCNT/SDS 수성 현탁액을 웨이퍼 기판 위에 스핀 코팅하여 관찰하였다. 나노복합재료 파단면은 액체질소로 극저온 냉각한 시편을 순간적으로 파괴하여 준비

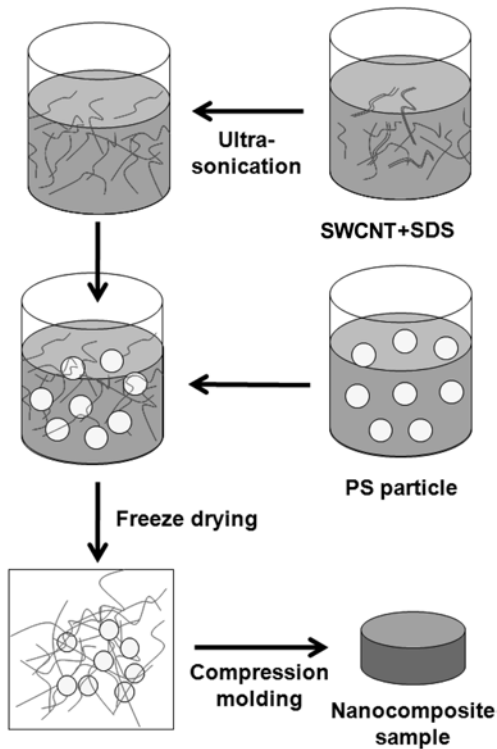


Figure 1. Procedure for the preparation of PS/SWCNT nanocomposite sample by latex technology.

하였다.

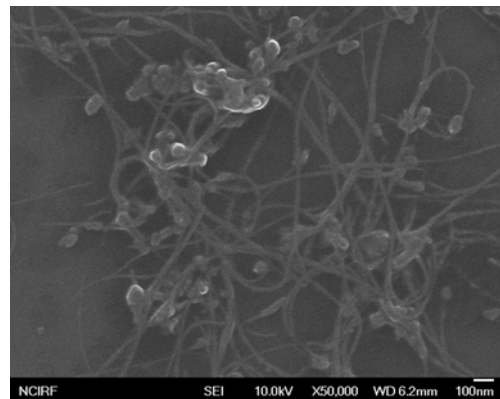
PS/SWCNT 나노복합재료의 유변물성은 회전형 레오미터 (MCR 300, Anton-Paar, Germany)를 사용하여 소진폭 진동 전단(small-amplitude oscillatory shear) 방식으로 재료의 선형점탄성 범위 내에서 변형률 진폭을 결정한 다음, 0.01~100 rad/s의 범위에서 주파수 대역별 시험(frequency sweep)을 실시하여 시편의 저장 탄성률(storage modulus), 손실 탄성률(loss modulus), 복소 점도(complex viscosity)를 측정하였다. 모든 시료의 유변물성 측정은 210 °C, 3%의 변형률 진폭 하에서 이루어졌다.

전기 전도도 분석을 위해 디스크 형태로 제작한 시편의 양면을 사포로 문지른 다음 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS, Japan)를 도포하고 경화시킨 후 전극을 부착하였다. 시편 양면에 걸리는 저항은 고저항 측정이 가능한 picoammeter (Keithley 6487, Keithley, USA)를 사용하여 측정하였다. 측정된 저항은 $\sigma = 1/\rho = d/RS$ 식을 이용하여 전기 전도도로 환산하였다. 여기서, R 은 저항, S 는 단면적, d 는 두께, ρ 는 비저항, σ 는 전기 전도도이다.

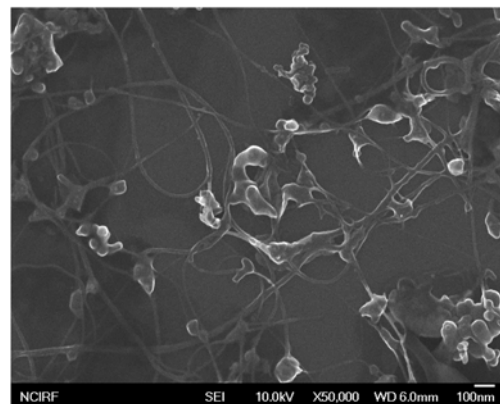
결과 및 토론

PS/SWCNT 나노복합재료의 모폴로지. 라텍스 기술로 제조하는 고분자/CNT 나노복합재료의 물성에 영향을 미

치는 요소는 CNT의 종횡비(aspect ratio) 및 분산 정도와 고분자 입자의 크기 및 입도분포, 분자량 등을 들 수 있다. 사용할 CNT 및 고분자 입자가 결정된 후에 조절할 수 있는 요소는 CNT의 분산이므로 계면활성제 SDS 첨가에 따른 SWCNT의 분산 정도를 살펴보았다. Figure 2는 SDS 첨가 유무에 따른 SWCNT의 분산 정도를 보여주는 SEM 사진이다. Figure 2(a)는 SDS를 첨가하지 않은 as-produced SWCNT의 모폴로지이고, Figure 2(b)는 SDS를 SWCNT 질량의 2배를 첨가하여 분산시킨 SDS-stabilized SWCNT에 대한 것이다. 본 연구에서 사용한 SWCNT는 금속 촉매 입자가 많이 붙어 있는 구조를 하고 있음을 알 수 있다. SDS를 첨가하지 않은 as-produced SWCNT의 경우 나노튜브가 서로 엉키고 뭉쳐있는 형태를 보이는 반면, SDS를 첨가하여 분산시킨 경우에는 금속 입자의 영향으로 엉켜 있기는 하나 나노튜브 가닥별로 보면 상대적으로 분산 정도가 향상되었음을 확인할 수 있다. 계면활성제 첨가에 의한 분산성 향상은 계면활성제의 소수성 부분이 SWCNT 표면에 흡착되고 친수성 부분이 바깥의 수상으로 향하는 구조가 되는 것에 기인한다.¹² Figure 3은 SDS 첨가에 의해 SWCNT



(a)



(b)

Figure 2. FE-SEM images of SWCNTs: (a) as-produced SWCNTs; (b) SDS-stabilized SWCNTs (wt. ratio of SDS/SWCNT = 2).

표면에 계면활성제가 흡착되어 steric hindrance에 의해 개별 SWCNT로 분산되는 과정을 나타낸 개요도이다. 나노튜브-나노튜브간의 뭉침이 적을수록 동일한 양의 SWCNT를 사용했을 경우 훨씬 효과적인 물성 향상의 효과를 기대할 수 있다.

라텍스 기술을 적용하여 고분자와 CNT를 균일하게 분산시키기 위해 고려해야 할 중요한 요소는 입자의 크기 및 단분산도이다. 본 연구에서는 무유화제 유화중합법으로 합성한 PS 입자를 대상으로 하였는데, 입자의 크기가 500 nm인

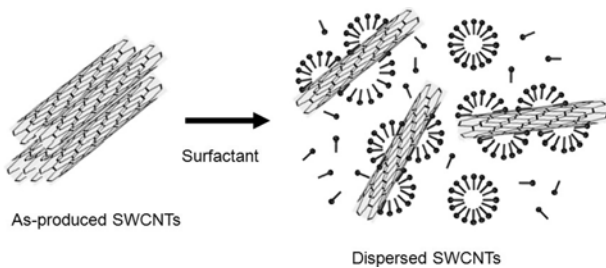
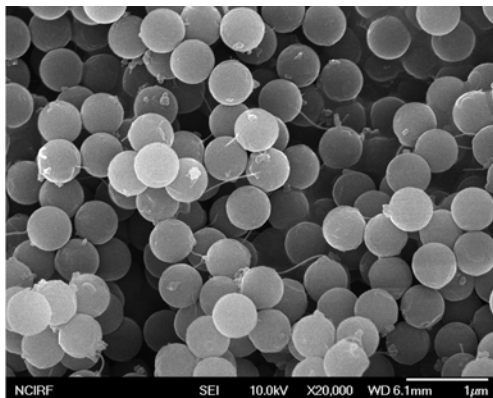
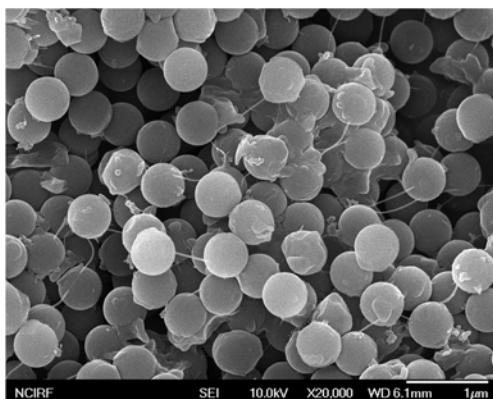


Figure 3. Schematic diagram of surfactant-stabilized SWCNTs.



(a)

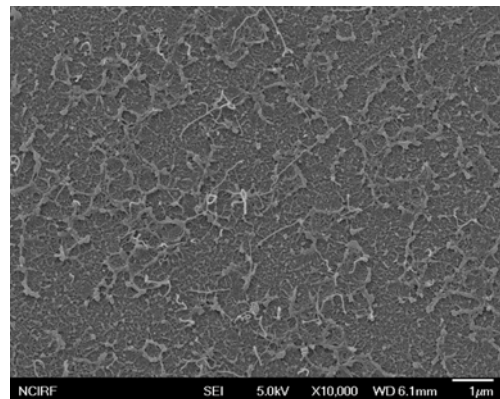


(b)

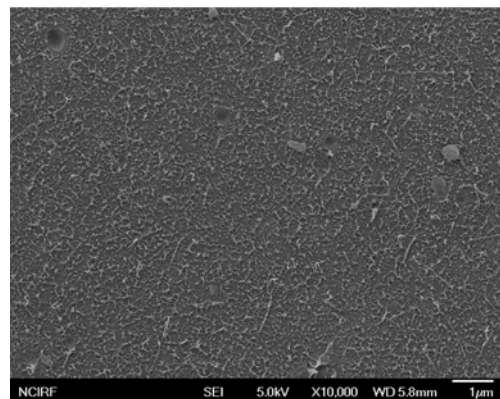
Figure 4. FE-SEM images of freeze-dried PS/SWCNT 1% nanocomposite powder: (a) SDS content of 2 wt%; (b) SDS content of 16 wt%.

매우 균일한 단분산 입자로 제조되었음을 확인하였다. Figure 4는 PS에 대한 SWCNT 함량이 1 wt%인 PS/SWCNT 나노복합 분말의 SEM 사진으로, Figure 4(a)와 (b)는 각각 SDS를 SWCNT 함량의 2배 및 16배를 첨가하여 분산시킨 것이다. 계면활성제를 많이 첨가하여 제조한 나노복합 분말은 SWCNT가 상대적으로 잘 분산될 수 있겠으나 Figure 4(b)에서 볼 수 있듯이 SDS가 PS 입자나 SWCNT에 막을 형성하여 결과적으로 분산에 의한 전기 전도도의 증가 효과를 상쇄할 수 있을 것 같다.

Figure 5는 SWCNT가 3 wt% 함유된 PS/SWCNT 나노복합 분말을 압축 성형하여 제조한 나노복합재료 시편을 액체 질소로 급랭한 다음 취성 파괴한 단면의 형상이다. SDS를 첨가하지 않은 Figure 5(a)의 경우에는 SWCNT의 분산이 용이하지 않아 부분적으로 뭉쳐진 부분도 있으며 나노튜브-나노튜브간의 네트워크 불균일하게 이루어져 있다. 반면에, SDS를 SWCNT 함량의 2배를 첨가하여 분산시킨 Figure 5(b)의 경우에는 SWCNT가 전체적으로 매우 고르게



(a)

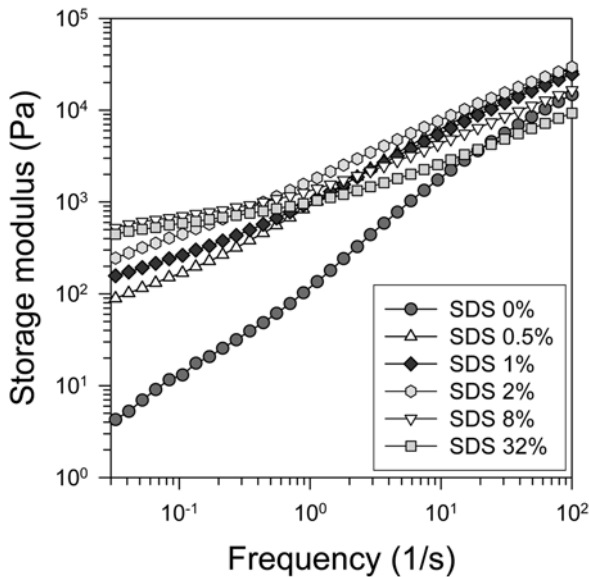


(b)

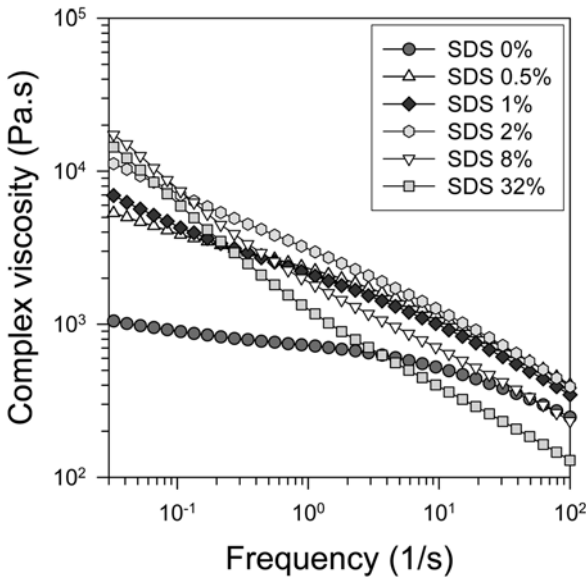
Figure 5. FE-SEM images of fracture surface of PS/SWCNT 3% nanocomposite samples showing nanotube dispersion: (a) as-produced SWCNTs; (b) SDS-stabilized SWCNTs (wt. ratio of SDS/SWCNT=2).

분포되어 있음을 확인할 수 있다. 후자의 경우는 최종 재료의 전기 전도도 향상과 용융체의 유변물성 증가가 예상된다.

계면활성제 함량에 따른 유변물성 및 전기 전도도. PS와 SWCNT를 라텍스 기술로 제조한 나노복합재료의 계면활성제 SDS 함량이 유변물성에 미치는 영향을 소진폭 진동 전단 시험을 통해 평가하였다. Figure 6은 PS/SWCNT 1% 나노복합재료의 주파수에 따른 저장 탄성률 G' 와 복소 점



(a)



(b)

Figure 6. Rheological properties of PS/SWCNT 1% nanocomposites with SDS content ranging from 0 to 32 wt%: (a) storage modulus; (b) complex viscosity.

도 η^* 그래프이다. 주파수가 증가함에 따라 G' 이 증가하고 η^* 이 감소하는 거동을 보이고 있다. 전체적으로 볼 때 SDS 함량이 증가할수록 G' 와 η^* 가 증가하고 있으며, 저주파수 영역에서는 G' 의 기울기가 점차 완만해지는 경향을 보이고 있다. 이는 SDS 함량이 증가할수록 나노튜브의 분산성이 증가하여 나노튜브간의 네트워크 구조 형성이 용이해짐을 의미한다.²⁶ 반면에, 고주파수 쪽으로 갈수록 SDS 함량에 따른 영향이 크지 않는데 고주파에서는 나노튜브간에 형성한 물리적 네트워크 구조가 파괴되어 유변물성은 주로 매트릭스에 의해 결정되기 때문이다.²⁷ SDS의 도입은 나노튜브의 분산성 향상과 저분자량 물질 첨가에 의한 매트릭스 수지의 평균 분자량 감소를 동시에 부여한다. 여기서, PS 입자는 중량평균 분자량 229300 g/mol, 수평균 분자량 45100 g/mol로 나타났으며 SDS의 분자량은 288 g/mol이다. Figure 6의 저주파수 결과를 보면 SDS를 SWCNT 대비 32배 첨가한 경우는 8배 첨가한 경우에 비해 나노튜브의 분산성 향상보다 매트릭스 수지의 분자량 감소 영향이 더 지배적이어서 G' 와 η^* 이 오히려 작은 값을 보여주고 있다. 고주파수로 갈수록 매트릭스의 영향이 커지므로 SDS 함량이 증가할 때 그래프가 도중에 역전이 되는 모습을 보여주어 8배 및 32배 첨가한 경우에는 SDS 함량이 증가하는데도 G' 와 η^* 이 감소하는 결과를 보여준다. 매트릭스 수지에 비해 저분자량 물질인 SDS를 많이 첨가하는 것은 재료의 사용 물성을 감소시키는 요인이 될 수 있다.

Figure 7은 PS/SWCNT 1% 나노복합재료의 SDS 함량에 따른 전기 전도도를 나타낸 그래프이다. SDS 첨가는 SWCNT의 분산성을 향상시키기 때문에 SDS의 함량이 증가할수록 나노복합재료의 전기 전도도가 증가하는 경향을

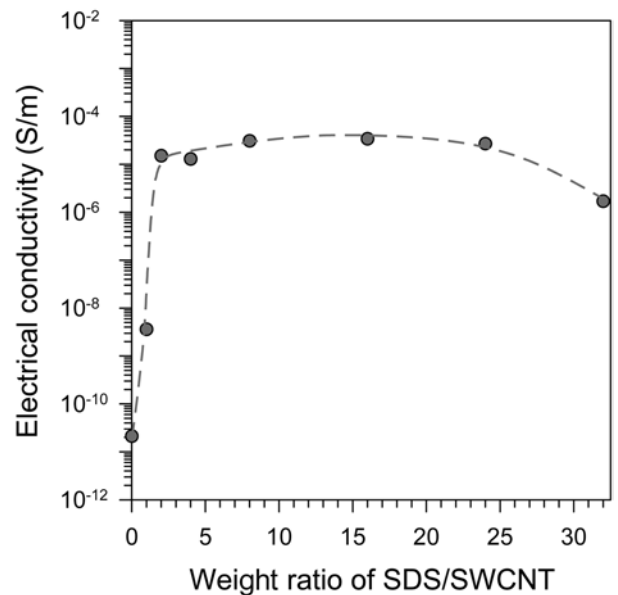
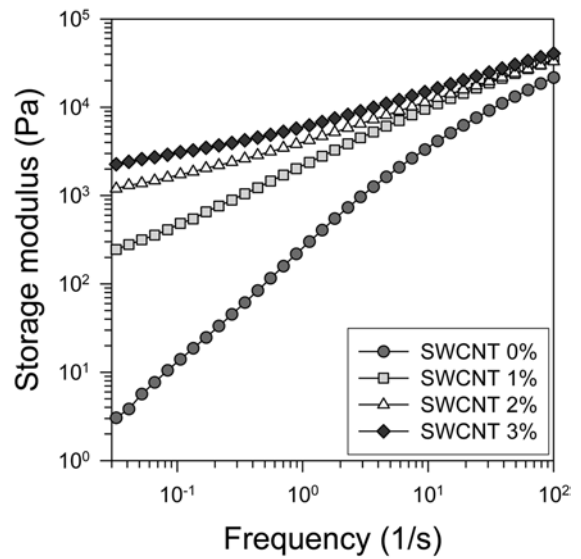


Figure 7. Effect of SDS to SWCNT ratio on electrical conductivity of PS/SWCNT 1% nanocomposites.

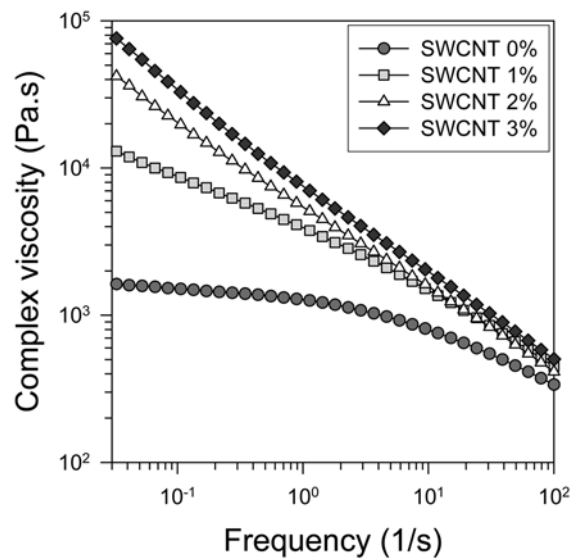
보인다. SDS를 첨가하지 않은 경우에는 전기 전도도가 10^{-11} S/m로 SWCNT의 첨가 효과가 거의 나타나지 않아 SWCNT의 분산이 이루어지지 않은 것으로 유추할 수 있다. SDS의 함량이 SWCNT의 함량에 상응하는 정도인 1 wt%를 첨가한 경우 10^{-9} ~ 10^{-8} S/m의 전기 전도도를 가졌고 SWCNT 함량의 2배에 해당하는 SDS를 첨가했을 때 10^{-5} ~ 10^{-4} S/m으로 급격히 상승하였다. 이후의 함량에서는 전기 전도도가 거의 변화가 없다가 32배 첨가에서는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것으로 보아 전기 전도도가 급격히 증가하는 SDS의 임계 함량은 SWCNT 함량의 2배 정도를 사용할 때로 추정할 수 있다. PS/SWCNT 1% 나노복합재료를 대상으로 고찰한 결과를 바탕으로, 이후의 연구에서는 나노복합재료의 사용 물성을 감소시키지 않으면서 전기 전도도를 효과적으로 부여하는 최적의 SDS 함량을 SWCNT 함량의 2배로 정하였다.

SWCNT 함량에 따른 유변물성과 전기 전도도. Figure 8은 SDS를 SWCNT 함량의 2배를 첨가한 경우를 대상으로 SWCNT의 함량에 따른 저장 탄성률 G' 와 복소 점도 η^* 를 나타낸 것이다. SDS 함량에 따른 물성 변화와 마찬가지로 SWCNT 함량이 증가할수록 저주파수 영역에서는 G' 의 기울기가 점차 완만해지고 있다. 또한 순수 PS의 경우 저주파수 영역에서 일정한 점도를 가지는 Newtonian 거동을 보여주고 있지만 SWCNT를 첨가함에 따라 η^* 가 가파른 기울기로 증가하고 있다. 저주파수 영역에서는 SWCNT의 함량이 증가할수록 보다 조밀한 네트워크 구조를 형성하여 고체적 특성이 강해지기 때문이다. 여기서도 고주파수에서는 SWCNT의 함량에 관계없이 대체로 순수 PS와 유사한 전단담화(shear thinning) 현상을 보이고 있다. Table 1은 저주파수에서 G' , G'' 및 η^* 의 주파수 ω 에 따른 기울기를 정리한 것이다. 단분산 고분자 사슬의 경우, 저주파수에서 나타나는 G' , G'' 의 terminal 거동인 $G' \sim \omega^2$ 과 $G'' \sim \omega^1$ 현상은 SWCNT 첨가에 따라 급격히 사라지고 있는데 이는 SWCNT의 존재로 대규모의 고분자 완화(large-scale polymer relaxation)가 제약을 받아 고분자 사슬의 장거리 운동(long-range motion)이 억제되고 있음을 의미한다. 이와 유사한 유변학적 거동이 PMMA에 SWCNT를 첨가하여 제조한 나노복합재료에서도 관측된다.²⁸ Figure 9는 $\log G'$ 대 $\log G''$ 로 도시한 modified Cole-Cole plot을 나타낸 것으로, 이 그래프는 매트릭스 수지와 충전제가 포함된 수지 사이의 구조적 차이를 확인하는데 활용된다.^{21,26} 그래프 속의 접선은 동일한 값을 갖는 G' 와 G'' 을 연결한 선이다. SWCNT 함량에 따른 그래프 개형의 이동과 기울기 변화를 보면 충전 분산계의 미세구조 변화를 추측할 수 있다. 즉, 나노복합재료의 미세구조는 SWCNT를 첨가한 초기에 급격한 변화가 일어나며 이후의 첨가에는 변화가 점차 적어지고 있음을 알 수 있다. 또한 저주파수일 때는 SWCNT의 함량이 증가할수록 미세구조 변화가 뚜렷하지만 고주파수일 때는 함량에 따른 구조 변화가 거의 없음도 관찰된다.

SWCNT 함량에 따른 PS/SWCNT 나노복합재료의 전기



(a)



(b)

Figure 8. Rheological properties of PS/SWCNT nanocomposites with SWCNT content, where the weight ratio of SDS to SWCNT is 2: (a) storage modulus; (b) complex viscosity.

Table 1. Low-Frequency Slopes for PS/SWCNT Nanocomposites (at $\omega = 0.03$ rad/s)

Sample name	G' vs ω	G'' vs ω	η^* vs ω
PS/SWCNT 0%	1.31	0.92	-0.07
PS/SWCNT 1%	0.57	0.71	-0.34
PS/SWCNT 2%	0.32	0.48	-0.66
PS/SWCNT 3%	0.27	0.38	-0.71

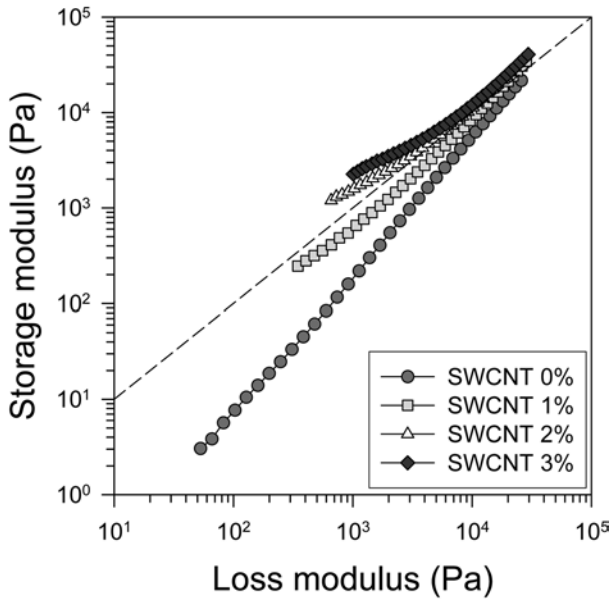


Figure 9. Storage modulus vs. loss modulus of PS/SWCNT nanocomposites with SWCNT content, where the weight ratio of SDS to SWCNT is 2. The dashed line is a guidance to $G'=G''$.

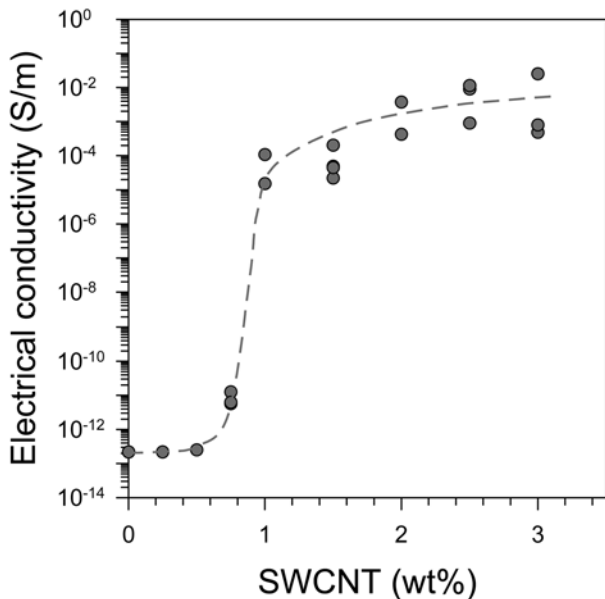


Figure 10. Electrical conductivity of PS/SWCNT nanocomposites as a function of SWCNT content, where the weight ratio of SDS to SWCNT is 2.

전도도를 Figure 10에 나타내었다. 순수 PS의 전기 전도도는 10^{-13} S/m 근처의 값을 갖는 우수한 절연체로, 여기에 SWCNT를 첨가하여 나노복합재료를 제조하였을 때, 전기 전도도가 증가하고 있음을 보여준다. SWCNT를 0.5 wt%

첨가할 때까지는 전기 전도도의 변화가 없다가 0.75 wt% 첨가 때 10^{-11} S/m 정도를 나타내고 1 wt% 첨가한 경우에는 10^{-5} ~ 10^{-4} S/m 정도로 급격하게 상승하고 있다. 그 이상의 첨가에는 완만히 증가하는 경향을 보이며 3 wt% 첨가에는 10^{-3} ~ 10^{-2} S/m 근처까지 도달하고 있다. 이것으로 보아 전기 전도도가 급격히 증가하는 전기적 임계 농도(electrical percolation threshold)는^{29,30} SWCNT의 함량이 1 wt% 이하에 존재하는 것으로 판단된다. 정량적으로, 전기적 임계 농도를 멱수법칙(power law) 관계식으로 fitting하면 0.75 wt%이 도출된다. 임계 농도에서 전기 전도도가 급격히 증가하는 이유는 이 농도에서 SWCNT가 고분자 매트릭스 속에 물리적 네트워크 구조를 형성하여 나노튜브로 연결되기 때문이다.

결론

라텍스 기술로 PS/SWCNT 나노복합재료를 제조하는데 있어서 계면활성제 SDS의 함량이 나노복합재료의 유연물성과 전기 전도도에 미치는 영향을 고찰하였다. SWCNT의 분산성을 향상시키는 방법으로 SWCNT의 고유한 물성을 유지하기 위하여 화학적 개질을 배제하고 계면활성제를 활용하는 물리적 방법을 사용하였다. SDS를 첨가하여 분산시킨 SWCNT 수성 현탁액에 무유화제 유화중합으로 합성한 500 nm 크기의 단분산 PS 입자를 혼합시킨 후 동결건조 과정을 거쳐 PS/SWCNT 나노복합재료를 제조하였다. SDS의 함량이 증가할수록 SWCNT의 분산은 향상되어 저장 탄성률, 복소 점도 및 전기 전도도가 증가하였으나 저분자량인 SDS의 지나친 첨가는 전기 전도도의 감소뿐 아니라 최종 제품의 사용 물성의 감소로 이어진다. 본 연구의 결과로 SDS 함량은 SWCNT 함량의 2배로 첨가하는 것이 최적의 조건으로 나타났다. 최종적으로 SDS를 SWCNT 함량의 2배로 첨가한 경우, 나노복합재료의 전기 전도도를 급격히 향상시키는 SWCNT의 임계 농도는 1 wt% 이하에서 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2011-0011180)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참고 문헌

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
2. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
3. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature*, **381**, 678 (1996).
4. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B*, **58**, 14013 (1998).
5. Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **36**, 6213 (2003).
6. P. J. F. Harris, *Inter. Mater. Rev.*, **49**, 31 (2004).
7. Z. Yang, B. Dong, Y. Huang, L. Liu, F. Y. Yan, and H. L. Li,

- Mater. Chem. Phys.*, **94**, 109 (2005).
8. J. Yu, K. Lu, E. Sourty, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, *Carbon*, **45**, 2897 (2007).
 9. P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, *Science*, **265**, 1212 (1994).
 10. H. Wang, W. Zhou, D. L. Ho, K. I. Winey, J. E. Fischer, C. J. Glinka, and E. K. Hobbie, *Nano Lett.*, **4**, 1789 (2004).
 11. Z. Yao, N. Braidly, G. A. Botton, and A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16015 (2003).
 12. J. Y. Shin, T. Premkumar, and K. E. Geckeler, *Chem. Eur. J.*, **14**, 6044 (2008).
 13. J. L. Bahr, J. P. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6536 (2001).
 14. D. K. Woo and S. J. Lee, *Korea-Australia Rheol. J.*, **22**, 219 (2010).
 15. S. Y. Lee and S. J. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 1596 (2010).
 16. V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, and Y. Talmon, *Nano Lett.*, **3**, 1379 (2003).
 17. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
 18. Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, and G. H. Hu, *Carbon*, **44**, 692 (2006).
 19. H. J. Barraza, F. Pompeo, A. O'Rear, and D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2**, 797 (2002).
 20. J. Yu, K. Lu, E. Sourty, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, *Carbon*, **45**, 2897 (2007).
 21. N. Grossiord, M. E. L. Wouters, H. E. Miltner, K. Lu, J. Loos, B. V. Mele, and C. E. Koning, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1833 (2010).
 22. M. H. Kang, W. J. Noh, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **35**, 451 (2011).
 23. A. G. Ryabenko, T. V. Dorofeeva, and G. I. Zvereva, *Carbon*, **42**, 1523 (2004).
 24. R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, and L. M. Bharadwaj, *J. Colloid Interface Sci.*, **328**, 421 (2008).
 25. J. L. Ou, J. K. Yang, and H. Chen, *Eur. Polym. J.*, **37**, 789 (2001).
 26. P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, *Carbon*, **42**, 965 (2004).
 27. S. Huang, M. Wang, T. Liu, W. D. Zhang, W. C. Tjiu, C. He, and X. Lu, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 1063 (2009).
 28. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).
 29. E. J. Garboczi, K. A. Snyder, J. F. Douglas, and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. E*, **52**, 819 (1995).
 30. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).